



TITLE:

教室紹介XI 「京都大学理学部化学教室」

AUTHOR(S):

CITATION:

教室紹介XI 「京都大学理学部化学教室」. 物性研究 1979, 32(3): 183-188

ISSUE DATE:

1979-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89848>

RIGHT:

「京都大学理学部化学教室」

京都大学の大学院理学研究科の中に化学専攻として 21 分科があります。その内 8 分科は宇治市にある化学研究所の中にあります。化学研究所は大きな研究所で別の機会に紹介される方が宜しいかと考えますので、左京区北白川の京都大学理学部内にある 13 分科（研究室）について記事を作れば教室紹介になるのではないかと思います。併しその 13 分科は広い領域に広がっておりますので、物性研究の眼にはその総てが必要ではないように思われます。そこで教室がなんとなくふたつに分れて講演会等を致します時の、その一方の方から原稿を頂くことにしました。（小林）

§ 無機化学研究室

スタッフ： 教授 恩地 勝，助教授 西嶋 光昭，講師 榎田 勉，
助手 匂坂 康夫

重点的研究分野は、固体表面物性および表面化学反応の素過程に関する研究である。固体表面、主として金属の単結晶面を対象とし、それらの原子的清浄表面および簡単な吸着粒子を含む規則配列吸着構造面などのよく規定された表面の構造、物性上の特性を原子・分子レベルで研究し、固体表面における化学吸着、表面反応、触媒反応の機構と本質とを解明することを目的としている。

具体的にいえば、 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ Torr の超高真空技術を駆使して、単結晶清浄表面を作成、保持し、その表面原子配列、原子的組成および電子状態に関する情報を得た後、気体分子の化学吸着・表面反応の素過程を多機能複合手段で研究し、反応と表面物性上の諸特性との相関を特に重視している。用いている in-situ 複合手段は、低速電子回折（LEED）、オージェ電子分光（AES）、電子エネルギー損失分光（ELS）、紫外光電子分光（UPS）、電子衝撃脱離質量分析（EIDMS）、昇温脱離質量分析（TDMS）、仕事関数変化（ $\Delta\phi$ ）を組合せたものである。

最近、数年間に行ないすでに公表した研究テーマの主なものを紹介する。

- 1) Ni(100)清浄表面の電子エネルギー損失スペクトル
- 2) NiO(100), CoO(100), MnO 超高真空へき開清浄表面の電子エネルギー損失スペクトル
- 3) Ni(100)清浄表面への酸素の吸着および初期酸化反応のメカニズム
- 4) Ni(100)表面におけるCO, NOの吸着状態, 表面反応
- 5) Ni(100)表面上の吸着原子(O, S, Se, Si, P, Cl)から放出されるオージェ電子の角度分布。吸着原子の空間的配置と電子状態とを知る試み。
- 6) 角度分解オージェ電子分光によるNi(100)表面の初期酸化
- 7) Si(111)表面におけるO₂, NO, HCl, HBrの吸着状態, 表面反応。

これからの対象としては, Niの主要結晶表面, 格子欠陥を含む表面, およびⅧ族のCr, Mo, W単結晶表面とガス(とくにH₂とN₂)との相互作用が主なものとなる。とくに表面反応研究に適した, 高分解能電子エネルギー損失分光(HRELS)および二次イオン質量分析(SIMS)を準備中である。

固体表面物性研究のほかには, 原子-分子衝突の分野で研究が行われた。その主要テーマは, 1) 電荷移動法による高速中性カリウム原子線(K_f⁰)の作成と測定。2) K_f⁰ + HCl, K_f⁰ + SF₆, K_f⁰ + NO₂系におけるイオン対生成反応と生成K⁺イオンのエネルギー損失スペクトルの研究などである。

§ 量子化学研究室

研究室全体の研究分野を一口で言う、と、理論化学及び物性理論ということになります。現在、スタッフは山本常信(教授)、岡田謙吉(助教)、谷憲輔(講師)、片岡洋右(助手)の四人から成り立っています。また、学生はいわゆるOD 5名(広川昭二、辰巳武、上原浩史、能勢修一、尾崎芳昭)、博士課程2名(岡崎慶二、古田好史)、学部生1名(松本要)といった構成です。

さて、長く行なわれてきました固体メタンに関する研究では、分子結晶の統計力学に新しい面が開かれ、また分子間力について詳細な知識が得られるようになったと言えます。最近では、山本・片岡の指導の下、計算機実験(MC法)を手段とした固体メタンの

相転移機構の解明（能勢），固体 CH_4 分子による中性子非弾性散乱スペクトルの解析（尾崎）などが行なわれています。また現在，カナダに留学中の槇和男氏は，3月まで群論的手法を駆使して固体 CD_4 相Ⅲの結晶構造の決定に携っていました。従来，静的な性質の理解が主でありましたけれども，動的な面の理解は今後の課題だと言えます。

次に，以下のような多彩なテーマも取り上げられています。非線型非可逆過程の熱力学・統計力学や強誘電体に関する研究（谷）。包接化合物におけるゲストーゲスト分子間相互作用とゲスト分子の運動状態についての研究（広川）。繰り込み群を用いた，ランダム系の相転移現象の解明（辰巳）。グリーン関数法による水素分子の電子状態の研究（上原）。また，棒状の有機酸（デカン酸）の，結晶中でのシス濃度の異常性の解明（古田）も分子結晶の物性の理解のための一方向を示していると考えられます。

ところで，新しいテーマとしては水の構造と性質の，統計熱力学的な立場からの研究があげられます。従来の混合物模型というセミマクロなアプローチの仕方から，水をよりミクロに捉える方向へ進もうとしています。目下のところ，純粋の水について高压下での振舞いをも理解出来る理論の確立が目標です。手始めに，2次元化された水に関して計算機実験（MC法，MD法）を行ない，水の相図を出すことが試みられています（岡崎）。将来は電子状態も取り入れた形で，統計力学的手法を用いたより広い立場から，水以外の，構造を持った液体の多様な性質を探る目的で研究が進められています。なお，岡田助教授はバークレーにおいて新しいテーマに取り組んでおられます。（尾崎 記）

§ 金相学研究室

教官：可知祐次，小菅皓二，村上勇一郎，上田寛

金相学分科では主として，無機化合物，金属合金を対象として，その結晶構造，相転移，固体物性の研究を行なっている。金相学なる分科名は古めかしくて，内容について一見推察し難いと思われるが，歴史的に見て，化学の立場から，固体の物性の研究の発祥となった学問分野である。金相学とは Gibbs の相律を適用して固体や液体の相関係平衡を明らかにする学問であるが，現代の固体物性の分野においても，相関係を確立しよく性格づけられた物質について種々の物性を研究することは極めて大切で，特に化学

者に課せられた大きな問題である。当研究分科の研究方針，課題の選択も根本的には，上記の立場に立っている。具体的に現在進行している研究課題を挙げると，

○化合物，合金の状態図の研究

Feb-MnB, MnB-CrB, V-S, V-O-H, V-O, Ba-Fe-S, Ni-Zn, Ni-Sn, などの相図の研究

○結晶生長の研究

化学輸送法，フラックス法，ブリッジマン法による化合物，合金の単結晶，例えば V_2O_{3+x} , V_nO_{2n-1} , V_5S_8 などの化合物，Ni-Zn, Ni-Sn-Cu などの合金の単結晶の合成

○金属－絶縁体転移の研究

V-O系，Ni-S系にはハイトラーロンドン模型で記述される絶縁体からバンド理論で記述される金属状態への相転移がある。この問題を，磁氣的，電氣的，熱的の挙動から追求している。

○電子廻折による合金，化合物における複雑な長周期構造の研究

V-S, V-O, Ba-Fe-S 等の化合物，Ni-Zn-Cu, Ni-Sn-Cu, Cu-Zn-Al などの長周期構造を持ったマルテンサイトの構造の研究

○金属合金の相転移と弾性的挙動

一次転移であるマルテンサイトについて，弾性の記憶現象格子振動の異常などを研究している。

ゼミナール等は他の関連分野，固体化学，無機合成分科と共同で行ない，広い分野の知識習得に心掛けている。

§ 金属物性学研究室（広田研）

航空機用軽合金材料の研究のために金相学第二講座として戦時中に発足した当研究室は茅元東大総長の弟子，高木名誉教授の着任以来，化学教室における物性研究室として他大学ではあまりみられない特徴的存在であった。しかし，1975年広田教授に担当が変わってからは，徐々に研究の重点が，分子科学もしくは物理化学に移り，現在では物性研究は研究室内の少数派となっている。スタッフは教授広田襄，助教授目片守，助手は大矢博昭と網代芳民で，近い将来広田教授と同じ分野の助手が1名採用されることにな

っている。ドクター修了者 3 名、ドクター在学者 3 名、マスター在学者 6 名、四回生 6 名が構成員で、このうち物性関係の仕事をしているのはドクター修了者 2 名、マスター 1 名、四回生 4 名だけである。このような歴史的事情もあって研究室のテーマは広範になっているが、こゝでは物性関係の研究を中心として紹介する。

当研究室で伝統的な金属磁性の研究は、目片によって核磁性を中心とした核物性という形で引継がれている。現在行なっているのは、もともと原子核研究の手段であった r - r 摂動角相関を物性研究、特に磁性の研究に応用しようという試みで、NMR や Mössbauer 効果では得られない情報を得たいと努力中である。

現在研究しているのは遍歴電子型強磁性体の内部磁場とスピンのゆらぎで、 Sc_3In 中の ^{111}Cd 、 $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{Zn}_2$ 中の ^{181}Ta の角相関を測定中である。La 合金中の Ce による Kondo 効果も重要な課題で、 $(\text{La-Y})\text{Al}_2$ 合金中の ^{140}Ce を測定している。無機酸中のイオンの配位構造と運動に関する研究も行なっていて、その延長として人工生体膜とイオンの相互作用も調べている。現在、超イオン電導体のイオンの運動の研究を計画中である。

化合物磁性体の研究は低次元格子磁性体の磁気相転移が中心で、最近では特にスピンダイナミックスに興味を持たれている。我々が見出した ABCl_3 型化合物の一次元格子磁性は、中性子回折、比熱、NMR 等の観測から、二つの転移点がある等興味ある事実が分ってきた。網代は NMR、ESR、中性子回折等を駆使して、TMMC 等一次元反強磁性体におけるスピン相関とスピンダイナミックスにたいする磁場効果と不純物効果を調べている。また、基底一重項を持つ Ni^{++} 塩の磁性を断熱消磁温度で測定している。この他異方性の異なるイオンの混晶の磁気構造を中性子回折で測定することを計画中である。

有機フリーラジカル結晶の磁気相転移について、大矢が中心となって研究を進めてきた。多くのものはクラスター磁性体又は低次元磁性体としての性質を示し、いくつかのものは反強磁性秩序状態になることを見出した。この研究は教養部で続けられていて、このグループは現在、電解にによるイオン化ポテンシャルの測定の検出に ESR を用いた新しい方法で、これまで測定できなかった分子についてデータを集めている。

広田のグループでは励起三重項状態にある分子の構造、電子状態およびその動的過程を ESR、ENDOR、ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance)、PMDR (Phosphorescence Microwave Double Resonance) 等の手段を用いて研究している。(目片 記)

§ 分光化学研究室

主に鉄族錯塩，配位化合物の極低温における分光と磁性など物性研究を行なっている。総勢18名，辻川教授を指導者とする実験を主とする部門と村尾助教授の理論の部門とがあって未だ始まったばかりの分野もあるが次に述べるような研究を行なっている。

分光については極低温における吸収線の異方性，ゼーマン効果等を測定し，遷移機構と励起状態の性格を配位子場理論を用いて解析し，さらに配位子場理論では取り扱えない光物性の諸重要課題，すなわち電子と振動の相互作用，エキシトンやマグノンの挙動，強誘電体での永久双極子の効果などを探りつつある。また錯塩の光学活性の起因を物性論的立場から明らかにしつつある。なお錯塩や π 電子系有機化合物の発光スペクトルを測定して，励起状態におけるエネルギー緩和を調べる研究を始めている。これらの研究には， $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ ， $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{MnCl}_4$ ， $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等が用いられている。

磁性については低次元及び零次元金属性をもつ無機錯塩，有機電荷移動型錯塩などについて，電気伝導度，比熱の他，分光学的には Drude の領域や電荷移動帯，また磁気的には磁化率，ESR などを極低温に至る温度範囲で測定し，これら物質中における電子相関，電子と格子振動の相互作用，またこれらがひきおこす金属-絶縁体転移についての知見をえると共に，これら物質での超伝導の可能性も追求している。これらの研究に試料として用いられているのは，グラファイト層状化合物及びそれに水素等を吸着させたもの，Ta層状化合物，白金一次元化合物の部分酸化塩，モリブデン及び鉄族金属の多核錯塩等である。

理論的な面では，イオン結晶，錯塩，金属など固体の磁気的ならびに分光学的性質を中心にした物性の研究を行っている。とくに，磁性原子を含む上記固体でのスピン秩序，スピンドYNAMIX，ヤーンテラー効果などの問題に加え，最近では，擬1次元導体のパイエルス転移に関係した問題，1重項基底状態を有する系の電子および核スピンの問題，固体表面に関する問題などが主要テーマである。